

СИНТЕЗ (Z)-2-АМИНО-4-(2-АРИЛ-1-ЦИАНОВИНИЛ)-6-(ПИПЕРИДИН-1-ИЛ)ПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2022 г. И. Н. Бардасов*, А. Ю. Алексеева

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15

*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 10.02.2022 г.

Принята к публикации 13.02.2022 г.

(Z)-2-Амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-(пиперидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрилы были получены путем взаимодействия пиперидина с (Z)-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилами. Исследование спектрально-люминесцентных свойств показало наличие флуоресценции в твердом состоянии с максимумом в области 472–564 нм и практически полное отсутствие ее в растворах.

Ключевые слова: α -цианостильбазолы, нуклеофильное замещение, твердофазная флуоресценция

DOI: 10.31857/S0514749222070096, **EDN:** CZLEIJ

ВВЕДЕНИЕ

После открытия люминогенов с эмиссией, вызванной агрегацией (АГЕ-гены), таких как 1,1-замещенные 2,3,4,5-тетрафенилсилолы [1, 2], явление АГЕ начало широко исследоваться с перспективой применения данных соединений в органических светодиодах (OLED) [3–6], красителей для биовизуализации [7–9] и в качестве хемосенсоров [7, 9–11]. α -Цианостильбены и их азотсодержащие структурные аналоги α -цианостильбазолы являются типичными АГЕ-генами. Классическим методом их синтеза является конденсация различных альдегидов с арилацетонитрилами [3, 8, 9, 12–14]. Недавно нашим коллективом был опубликован новый метод синтеза производных α -цианостильбазола – (Z)-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов **1** [15], основанный на гетероциклизации илиденпроизводных тримера малонитрила [16–18]. Синтезированные соединения практически не флуоресцируют в растворах, но флуоресцируют в твердом состоянии. В данной статье нами представлены результаты по синтезу и исследованию спектрально-люминес-

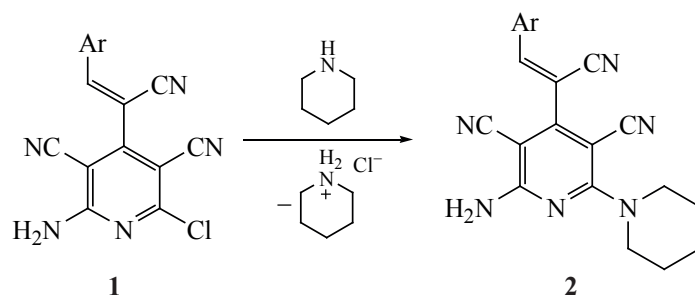
центных свойств производных соединений **1** – (Z)-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-(пиперидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрилов **2**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Атом галогена в синтезированных соединениях **1**, по аналогии со структурными аналогами, должен легко вступать в реакции нуклеофильного замещения [19–23]. Для введения дополнительной донорной составляющей нами была изучена реакция с вторичными аминами на примере пиперидина (схема 1). Замещение протекало при нагревании в избытке пиперидина с образованием соединений **2** с выходом 86–96%.

В спектрах ЯМР ^1H наблюдаются сигналы протонов арильного заместителя, аминогруппы в виде уширенного синглета, C–H стирильного фрагмента в виде синглета при 7.62–8.09 м.д. и CH_2 фрагментов пиперидина в виде мультиплетов. ИК спектры представлены полосами поглощения C=C стирильного фрагмента при 1615–1662 cm^{-1} , сопряженных цианогрупп при 2201–2222 cm^{-1} , а также аминогрупп в области 3216–3480 cm^{-1} . В

Схема 1



Ar = Ph (a), 2-ClC₆H₄ (b), 4-MeOC₆H₄ (c), 3,4-diMeOC₆H₃ (d), 4-Me₂NC₆H₄ (e).

масс-спектрах всех соединений максимальный пик с m/z 277 соответствует фрагментному иону $[M - \text{Ar}]^+$.

Синтезированные соединения **2a–e** представляют собой кристаллические вещества светло-желтого цвета. Сольватохромные свойства были изучены на примере соединения **2c** (табл. 1, рис. 1). Было обнаружено, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на интенсивность и положение максимума поглощения. Флуоресценция в растворах соединения **2c** практически не наблюдается.

При исследовании спектрально-люминесцентных свойств соединений **2a–e** выяснилось, что заместители в бензольном кольце не оказывают влияние на положение коротковолнового максимума поглощения (табл. 2, рис. 2). Длинноволновый же максимум поглощения значительно сдвигается лишь при наличии диметиламиногруппы в бензольном кольце, однако обладает высокой интенсивностью в случае всех соединений, содержащих донорные заместители. В растворе соединения **2a–e** также практически не флуоресцируют, заметная флуоресценция наблюдалась лишь в случае соединений **2d, e**.

Таблица 1. Оптические свойства соединения **2c** в разных растворителях

Растворитель	λ_{abs} , нм	A	ϵ , M ⁻¹ см ⁻¹	lg ϵ
Дихлорметан	304	0.262	26200	4.42
	339	0.266	26600	4.42
Пиридин	304	0.177	17700	4.25
	341	0.205	20500	4.31
Уксусная кислота	303	0.212	21200	4.33
	336	0.212	21200	4.33
Ацетонитрил	305	0.212	21200	4.33
	334	0.231	23100	4.36
Этанол	303	0.178	17800	4.25
	339	0.195	19500	4.29
ДМСО	306	0.216	21600	4.33
	336	0.243	24300	4.38
Этилацетат	304	0.212	21200	4.33
	335	0.238	23800	4.38
Бензол	305	0.196	19600	4.29
	342	0.204	20400	4.31
Диоксан	304	0.229	22900	4.36
	336	0.233	23300	4.37

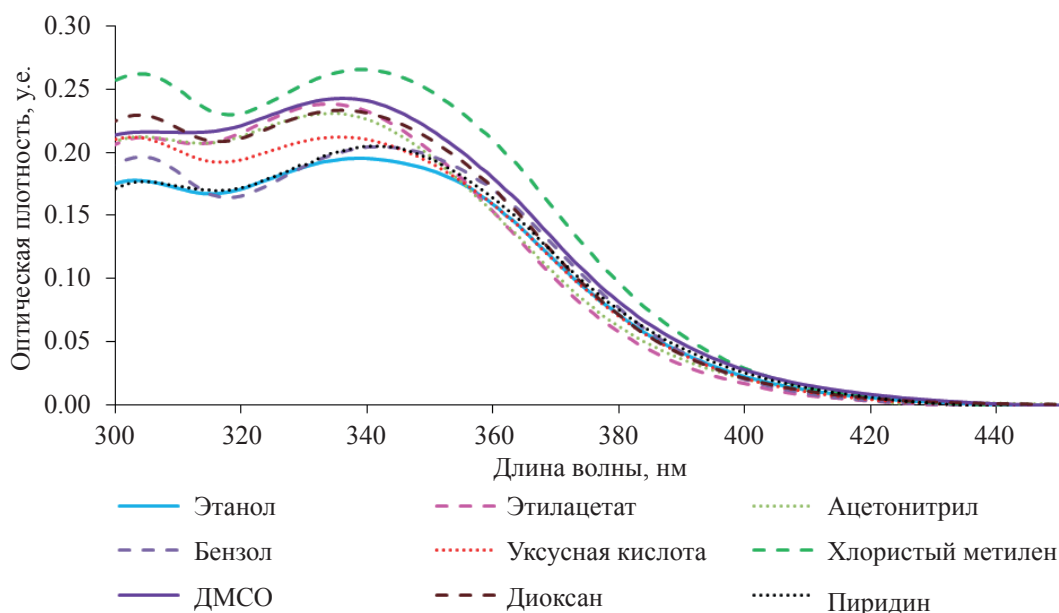


Рис. 1. Спектры поглощения соединения **2c** в различных растворителях

Соединения **2** хорошо испускают в твердом состоянии. Из заместителей в бензольном кольце лишь наличие диметиламиногруппы оказывает значительное влияние на положение максимума твердофазной флуоресценции, сильно сдвигая его в длинноволновую область, при этом значительно уменьшается относительная интенсивность флуоресценции (рис. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия) в тонком слое

(суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (США) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония) (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе vario Micro cube (Германия). Спектры поглощения сняты на спектрофотометре Cary 60 (США). Спектры флуоресценции сняты на приборе Cary Eclipse (США). Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и

Таблица 2. Оптические свойства соединений **2**

Соединение	λ_{abs} , нм	A	ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lg \epsilon$	λ_{em} , нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1} (нм)	$\lambda_{\text{em.sol}}$, нм ^a	Отн. инт., у.е. ^b
2a	300	0.338	33800	4.53	–	–	499	332
	360	0.058	5800	3.76				
2b	295	0.305	30500	4.48	–	–	475	271
	360	0.059	5900	3.77				
2c	306	0.216	21600	4.33	–	–	472	1721
	336	0.243	24300	4.39				
2d	298	0.255	25500	4.41	519	8822 (163)	480	595
	356	0.239	23900	4.38				
2e	295	0.193	19300	4.29	526	5989 (126)	564	5
	400	0.243	24300	4.38				

^a Максимум флуоресценции в твердом состоянии

^b Относительная интенсивность флуоресценции в твердом состоянии

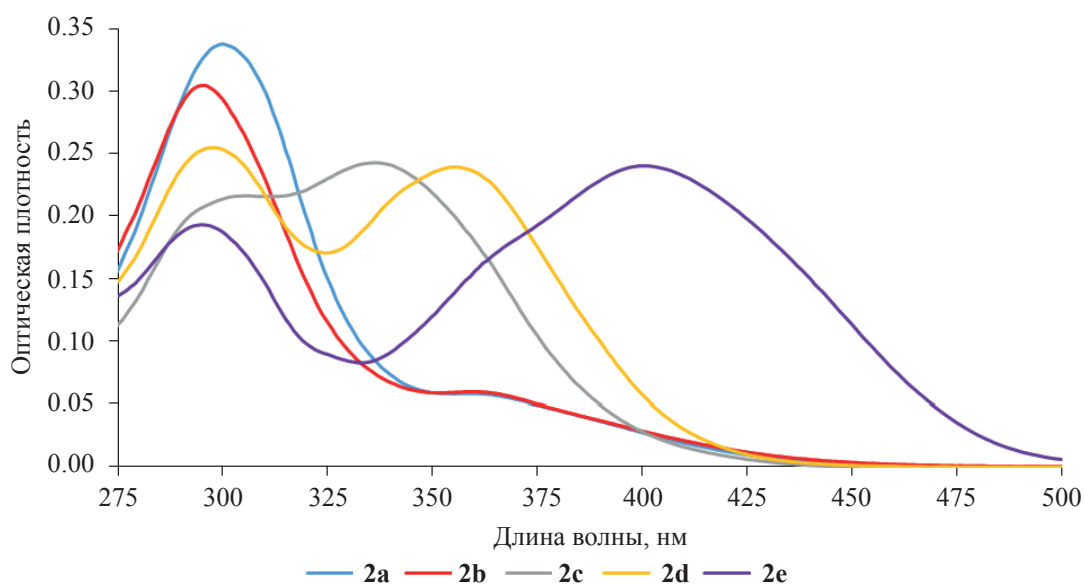


Рис. 2. Спектры поглощения соединений 2а–е

чистотой синтезированных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, элюент EtOAc, проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением. Соединения (**1**) были синтезированы по методике [15]. Пиперидин, ч – коммерческий продукт.

(Z)-2-Амино-6-(пиперидин-1-ил)-4-(2-фенил-1-циановинил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2а). Смесь 0.306 г (1 ммоль) (Z)-2-амино-6-хлор-4-(2-фенил-1-циано-винил)пиридин-3,5-дикарбонитрила **1** и 0.255 г (3 ммоль) пиперидина в 5 мл 1,4-диоксана перемешивали при температуре 70°C

в течение 4 ч. После окончания реакции (ТСХ), реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, перекристаллизовывали из 1,4-диоксана. Выход 0.340 г (96%), т.пл. 213–214°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3480, 3362, 3224 (NH_2), 2220, 2203 (CN), 1615 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.48–1.78 м [6H, (CH_2) $_3$], 3.63–3.88 м [4H, (CH_2) $_2$], 7.53–7.86 м (5H, C_6H_5 , NH_2), 7.89–8.02 м (3H, C_6H_5 , CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (21), 277 (100). Найдено, %: C 71.32; H 5.06; N

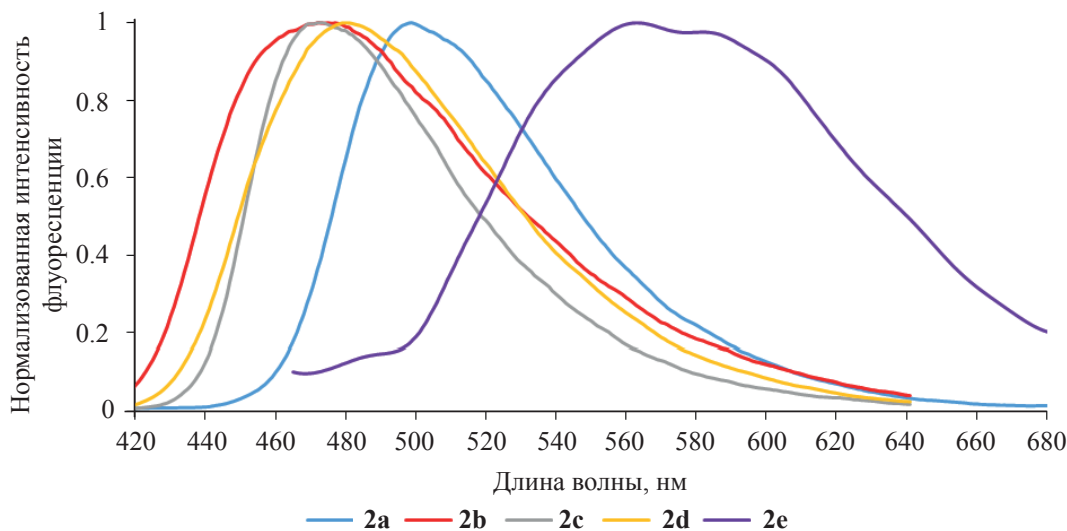


Рис. 3. Спектры твердофазной флуоресценции соединений 2а–е

23.62. $C_{21}H_{18}N_6$. Вычислено, %: С 71.17; Н 5.12; N 23.71. *M* 354.42.

Соединения **2b–e** получали аналогично.

(Z)-2-Амино-6-(пиперидин-1-ил)-4-[2-(2-хлорфенил)-1-циановинил]пиридин-3,5-дикарбонитрил (2b). Выход 90%, т.пл. 210–211°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3360, 3216 (NH_2), 2220 (CN), 1620 (C=C). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.58–1.73 м [6H, (CH₂)₃], 3.71–3.84 м [4H, (CH₂)₂], 7.52–7.87 м (5H, C₆H₄, NH₂), 7.95 д.д (1H, C₆H₄, *J* 6.7, *J* 2.7 Гц), 8.09 с (1H, CH). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 388 (14), 277 (100). Найдено, %: С 64.97; Н 4.36; N 21.55. $C_{21}H_{17}ClN_6$. Вычислено, %: С 64.86; Н 4.41; N 21.61. *M* 388.86.

(Z)-2-Амино-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]-6-(пиперидин-1-ил)-пиридин-3,5-дикарбонитрил (2c). Выход 86%, т.пл. 224–225°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3436, 3334, 3226 (NH_2), 2211, 2222 (CN), 1634 (C=C). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.55–1.70 м [6H, (CH₂)₃], 3.70–3.82 м [4H, (CH₂)₂], 3.87 с (3H, OCH₃), 7.18 д (2H, C₆H₄, *J* 8.9 Гц), 7.62 уш.с (2H, NH₂), 7.83 с (1H, CH), 7.98 д (2H, C₆H₄, *J* 8.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 24.46, 26.22, 48.90, 56.30, 80.99, 81.26, 100.79, 115.53, 115.95, 116.90, 117.62, 125.53, 132.47, 152.21, 155.88, 160.28, 160.61, 163.16. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 384 (32), 277 (100). Найдено, %: С 68.60; Н 5.30; N 21.92. $C_{22}H_{20}N_6O$. Вычислено, %: С 68.73; Н 5.24; N 21.86. *M* 384.44.

(Z)-2-Амино-4-[2-(3,4-диметоксифенил)-1-циановинил]-6-(пиперидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2d). Выход 88%, т.пл. 226–227°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3439, 3379, 3220 (NH_2), 2208, 2221 (CN), 1662 (C=C). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.58–1.69 м [6H, (CH₂)₃], 3.71–3.79 м [4H, (CH₂)₂], 3.84 с (3H, OCH₃), 3.88 с (3H, OCH₃), 7.20 д (1H, C₆H₃, *J* 8.5 Гц), 7.58 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.5, *J* 2.2 Гц), 7.61 уш.с (2H, NH₂), 7.70 д (1H, C₆H₃, *J* 2.1 Гц), 7.80 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 24.46, 26.22, 48.91, 56.13, 56.48, 80.96, 81.26, 100.68, 112.14, 112.58, 115.94, 117.04, 117.62, 125.60, 125.73, 149.44, 152.52, 153.16, 155.86, 160.31, 160.68. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 414 (17), 277 (100). Найдено, %: С 66.77; Н 5.28; N 20.21. $C_{23}H_{22}N_6O_2$. Вычислено, %: С

66.65; Н 5.35; N 20.28. *M* 414.47.

(Z)-2-Амино-4-{2-[4-(диметиламино)фенил]-1-циановинил}-6-(пиперидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2e). Выход 90%, т.пл. 230–231°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3432, 3335 (NH_2), 2201, 2222 (CN), 1629 (C=C). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.56–1.70 м [6H, (CH₂)₃], 3.07 с [6H, N(CH₃)₂], 3.70–3.80 м [4H, (CH₂)₂], 6.85 д (2H, C₆H₄, *J* 9.2 Гц), 7.53 уш.с (2H, NH₂), 7.62 с (1H, CH), 7.88 д (2H, C₆H₄, *J* 9.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 24.49, 26.22, 40.22, 48.97, 80.84, 81.31, 95.45, 112.27, 116.19, 117.82, 118.00, 120.07, 132.68, 152.43, 153.48, 156.76, 160.46, 161.05. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 397 (100), 277 (53). Найдено, %: С 69.38; Н 5.90; N 24.73. $C_{23}H_{23}N_7$. Вычислено, %: С 69.50; Н 5.83; N 24.67. *M* 397.49.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы (Z)-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-(пиперидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрилы **2** и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Как и ожидалось, исходя из их строения, соединения **2** флуоресцируют в твердом состоянии с максимумами в диапазоне 472–564 нм и практически не флуоресцируют в растворах. Нами планируется дальнейшее изучение данных соединений, в том числе исследование АЕ и влияния амина на оптические свойства.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-115.2021.1.3 (соглашение № 075-15-2021-081).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бардасов Иван Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5843-3381>

Алексеева Анастасия Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5607-6969>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang B.Z., Zhan X., Yu G., Sze Lee P.P., Liu Y., Zhu D. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974–2978. doi 10.1039/B102221K

2. Luo J., Xie Z., Lam J.W.Y., Cheng L., Tang B.Z., Chen H., Qiu C., Kwok H.S., Zhan X., Liu Y., Zhu D. *Chem. Commun.* **2001**, 1740–1741. doi 10.1039/b105159h
3. Kumari B., Paramasivam M., Dutta A., Kanvah S. *ACS Omega.* **2018**, *3*, 17376–17385. doi 10.1021/acsomega.8b02775
4. Xu Z., Gu J., Huang J., Lin C., Li Y., Yang D., Qiao X., Qin A., Zhao Z., Tang B.Z., Ma D. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 2652–2658. doi 10.1039/C9QM00539K
5. Venkatramaiah N., Kumar G.D., Chandrasekaran Y., Ganduri R., Patil S. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 3838–3847. doi 10.1021/acsaami.7b11025
6. Zhang J., Bai Y., Wei Q., Cao L., Wang T., Ge Z. *J. Mater. Chem. C.* **2020**, *8*, 11771–11777. doi 10.1039/d0tc02566f
7. Li M., Huang Y., Song S., Shuang S., Dong C. *Bioorg. Chem.* **2021**, 105484. doi 10.1016/j.bioorg.2021.105484
8. Mukherjee T., Soppina V., Ludovic R., Mély Y., Klymchenko A.S., Collot M., Kanvah S. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 3389–3395. doi 10.1039/d0ob02378g
9. Ren H., Huo F., Yin C. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 4724–4728. doi 10.1039/d0nj05807f
10. Jang M., Kang S., Han M.S. *Dye. Pigm.* **2019**, *162*, 978–983. doi 10.1016/j.dyepig.2018.11.031
11. Lim N.Y., Ahn J., Won M., Choi W., Kim J.S., Jung J.H. *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 936–942. doi 10.1021/acsaabm.8b00796
12. Jia J., Wen J. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151577. doi 10.1016/j.tetlet.2019.151577
13. Jana P., Paramasivam M., Khandelwal S., Dutta A., Kanvah S. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 218–230. doi 10.1039/c9nj03693h
14. Zhou S., Lu Q., Sun Y., Liu Z., Yu X. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *389*, 112212. doi 10.1016/j.jphotochem.2019.112212
15. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Ershova A.I., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *76*, 153232. doi 10.1016/j.tetlet.2021.153232
16. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Tafeenko V.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*. doi 10.1016/j.tetlet.2017.09.012
17. Alekseeva A.U., Dianov N.P., Yashchenko N.N., Zhitar' S.V., Bardasov I.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 763–767. doi 10.1134/S1070428020050061
18. Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Mel'nik E.A., Ershova A.I., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1063–1067. doi 10.1134/S1070428021070058
19. Fedoseev S.V., Ershova A.I., Lipin K.V., Mel'nik E.A., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1361–1364. doi 10.1134/S1070428021080170
20. Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Mel'nik E.A., Ershova A.I., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1063–1067. doi 10.1134/S1070428021070058
21. Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Mikhailov D.L., Ershova I., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1491–1494. doi 10.1134/S1070428020080230
22. Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Mikhailov D.L., Ershova A.I., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1501–1504. doi 10.1134/S1070428020080266
23. Ershov O.V., Mikhailov D.L., Bardasov I.N., Ievlev M.Y., Belikov M.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 886–890. doi 10.1134/S1070428017060124

Synthesis of (*Z*)-2-Amino-4-(2-aryl-1-cyanovinyl)-6-(piperidin-1-yl)pyridine-3,5-dicarbonitriles and Study of their Optical Properties

I. N. Bardasov* and A. U. Alekseeva

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskii prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia

**e-mail: bardasov.chem@mail.ru*

Received January 14, 2022; revised February 10, 2022; accepted February 13, 2022

(*Z*)-2-Amino-4-(2-aryl-1-cyanovinyl)-6-(piperidin-1-yl)pyridine-3,5-dicarbonitriles were obtained *via* reaction of piperidine with (*Z*)-2-amino-4-(2-aryl-1-cyanovinyl)-6-chloropyridine-3,5-dicarbonitriles. The study of the spectral-luminescent properties showed the presence of fluorescence in the solid state with a maximum in the region of 472-564 nm and its almost complete absence in solutions.

Keywords: α -cyanostilbazoles, nucleophilic substitution, solid state fluorescence